

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-194132

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月28日

C 22 C 1/09

F 16 J 1/01

9/26

// F 16 C 33/28

7518-4K

8613-3J

8613-3J

8012-3J

審査請求 有 発明の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 結晶質アルミナーシリカ繊維強化金属複合材料

⑯ 特 願 昭60-34172

⑰ 出 願 昭60(1985)2月22日

⑱ 発 明 者 堂 ノ 本 忠 豊田市本地町4丁目12番地1

⑲ 発 明 者 久 保 雅 洋 豊田市トヨタ町530番地

⑳ 発 明 者 鬼 頭 治 雄 愛知県宝飯郡音羽町赤坂台333

㉑ 出 願 人 イソライト・バブコン 愛知県宝飯郡音羽町大字萩字向山7番地  
ク耐火株式会社

㉒ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 豊田市トヨタ町1番地

㉓ 代 理 人 弁理士 明 石 昌 毅

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

結晶質アルミナーシリカ繊維強化金属複合材料

##### 2. 特許請求の範囲

(1) 35~65 wt% Al、0.5~3.5 wt% SiO<sub>2</sub>、0~10 wt% 他の成分なる組成を有し、ムライト結晶量が15 wt%以上であるアルミナーシリカ繊維であって、その集合体中に含まれる粒径150μm以上の非繊維化粒子含有量が5 wt%以下であるアルミナーシリカ繊維を強化繊維とし、アルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、鉛、スズ及びこれらを主成分とする合金よりなる群より選択された金属をマトリックス金属とし、前記アルミナーシリカ繊維の体積率が0.5%以上であるアルミナーシリカ繊維強化金属複合材料。

(2) 特許請求の範囲第1項のアルミナーシリカ繊維強化金属複合材料に於て、前記アルミナーシリカ繊維のムライト結晶量は19 wt%以上であることを特徴とするアルミナーシリカ繊維強化金属複合材料。

(3) 特許請求の範囲第1項又は第2項のアルミナーシリカ繊維強化金属複合材料に於て、アルミナーシリカ繊維の集合体中に含まれる粒径150μm以上の非繊維化粒子含有率は1 wt%以下であることを特徴とするアルミナーシリカ繊維強化金属複合材料。

##### 3. 発明の詳細な説明

###### 産業上の利用分野

本発明は、繊維強化金属複合材料に係り、更に詳細にはムライト結晶を含むアルミナーシリカ繊維を強化繊維とし、アルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、鉛、スズ及びこれらを主成分とする合金をマトリックス金属とする複合材料に係る。

###### 従来の技術

アルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、鉛、スズ及びこれらを主成分とする合金の如く比較的低温での金属は、相手材料との馴染みの良さから磨削材料として多用されている。しかし高性能化に対する要求からこれらの材料の使用条件が益々厳しくなっており、摩耗や焼付きの如き所謂

トライボロジック的問題がしばしば発生している。例えばディーゼルエンジンのアルミニウム合金製ピストンに於ては、エンジンが過酷な条件にて運転されると、そのリング溝の異常摩耗やピストンとシリンダとの焼付きの如き問題が生じることがある。かかるトライボロジック的問題を解決する一つの有効な手段として、例えば特開昭58-93948号、特開昭58-93948号、特開昭58-93837号、特開昭58-93841号、特開昭59-70736号に開示されている如く、アルミニウム合金の如き金属を高硬度で強固な強化繊維にて強化する技術が知られている。

#### 発明が解決しようとする問題点

かかる複合材料用の強化繊維としては炭化ケイ素繊維、窒化ケイ素繊維、アルミナ繊維、アルミナーシリカ繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、鉱物繊維等があるが、耐摩耗性向上効果に優れ且比較的低廉である点に於てアルミナーシリカ系繊維、即ちアルミナ繊維及びアルミナーシリカ

繊維が好ましい(特開昭58-93837号、特開昭58-93841号)。しかしアルミナ繊維を強化繊維とする複合材料に於ては、優れた耐摩耗性が得られるが、アルミナ繊維が非常に高価なものであるため、複合材料も非常に高価なものになるという問題がある。これに対しアルミナーシリカ繊維は従来より断熱材料として多量に使用されており、特にハンドリング性を考慮して一般に非晶質状態にて使用されている。このアルミナーシリカ繊維を強化繊維とする複合材料に於ては、アルミナ繊維を強化繊維とする場合に比して複合材料のコストを低減することができるが、アルミナーシリカ繊維はアルミナ繊維に比して硬さが低いため、複合材料の耐摩耗性が不十分になり易いという問題がある。

また前述の金属に於ては、繊維強化による高強度化の要請も大きい。アルミナには種々の結晶構造のものが有り、高強度の結晶構造としては $\gamma$ 相、 $\alpha$ 相などがあり、これらの結晶構造を含むアルミナ繊維としてはそれぞれICI株式会社製

の「サフィル(登録商標)RF」、日友化学工業株式会社製の「住化アルミナ繊維」、デュボン社製の「ファイバーFP(登録商標)」(100% $\alpha$ アルミナ)がある。これらのアルミナ繊維によればマトリックス金属の強度を大幅に向上させることができるが、これらの繊維は硬質であるためかかる複合材料が強固な材料として使用される場合には相手材料の摩耗量が増大するという問題がある。これに対し $\alpha$ アルミナ含有率が5~60wt%であるアルミナ繊維を強化繊維とする複合材料(特開昭58-93841号)は、それ自身の耐摩耗性及び相手材に対する摩損摩耗特性に優れているが、前述のアルミナ繊維を強化繊維とする複合材料に比して強度の点で不十分である。従って強度及び耐摩耗性の両方に優れた複合材料を形成し得る結晶構造のアルミナ繊維を選定することは非常に困難である。またアルミナーシリカ繊維、特に非晶質状態のアルミナーシリカ繊維は構造的に不安定であるため、マグネシウム合金の如き酸化物形成傾向の高いマトリックス金属の溶出との

間に於て反応を生じて劣化し、これにより繊維自体の強度が低下するため、アルミナーシリカ繊維を強化繊維とする複合材料に於ては強度が不十分なものになり易いという問題がある。

本願発明者等は、従来の繊維強化金属複合材料、特にアルミナーシリカ系繊維を強化材とする複合材料に於ける上述の如き問題に鑑み、種々の実験的研究を行った結果、非晶質のアルミナーシリカ繊維を熱処理して所定量以上のムライト結晶を析出させ、かかる所定量以上のムライト結晶を含むアルミナーシリカ繊維を強化繊維として使用すれば、上述の如き種々の問題を解決し得ることを見出した。

本発明は、本願発明者等が行った種々の実験的研究の結果得られた知見に基づき、強度、耐摩耗性の如き機械的性質に優れており、しかも相手材に対する摩損摩耗特性にも優れた低廉な複合材料を提供することを目的としている。

問題点を解決するための手段

上述の如き目的は、本発明によれば、35~6

5wt%  $Al_2O_3$ 、65～35wt%  $SiO_2$ 、0～10wt%他の成分なる組成を有し、ムライト結晶量が15wt%以上であるアルミナ-シリカ繊維であって、その集合体中に含まれる粒径150 $\mu$ 以上の非繊維化粒子含有量が5wt%以下であるアルミナ-シリカ繊維を強化繊維とし、アルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、鉛、スズ及びこれらを主成分とする合金よりなる群より選択された金属をマトリックス金属とし、前記アルミナ-シリカ繊維の体積率が0.5%以上であるアルミナ-シリカ繊維強化金属複合材料によって達成される。

#### 発明の作用及び効果

上述の如き本発明による複合材料によれば、アルミナ繊維等に比して遙かに低廉であり硬くて安定なムライト結晶を含むアルミナ-シリカ繊維にてマトリックス金属が強化されるので、耐摩耗性や強度の如き機械的性質に優れた極めて低廉な複合材料が得られ、また粒径が150 $\mu$ 以上の巨大で硬い非繊維化粒子の含有量が5wt%以下に制約

されるので、強度及び機械加工性に優れた材料の提供に起因する相手材の異常摩耗を惹起することのない優れた複合材料が得られる。

一般にアルミナ-シリカ系繊維はその組成及び製法の点からアルミナ繊維とアルミナ-シリカ繊維に大別される。 $Al_2O_3$ 含有量が70wt%以上であり $SiO_2$ 含有量が30wt%以下の所謂アルミナ繊維は、有機の粘馴な溶液とアルミニウムの無機塩との混合物にて繊維化し、これを溶媒にて熱化焙焼することにより製造されるので、強化繊維としての性能には優れているが、非常に高価である。一方 $Al_2O_3$ 含有量が35～65wt%であり $SiO_2$ 含有量が35～65wt%であるいわゆるアルミナ-シリカ繊維は、アルミナとシリカの混合物がアルミナに比して低融点であるため、アルミナとシリカの混合物を電気炉などにて溶融し、その融液をブローイング法やスピニング法にて繊維化することにより比較的低廉に且大量に生産されている。特に $Al_2O_3$ 含有量が65wt%以上であり $SiO_2$ 含有量が35wt%以下の場合

にはアルミナとシリカとの混合物の融点が高くなり過ぎまた融液の粘性が低く、一方 $Al_2O_3$ 含有量が35wt%以下であり $SiO_2$ 含有量が65wt%以上の場合には、ブローイングやスピニングに必要な適正な粘性が得られない等の理由から、これらの低廉な製造法を適用し難い。またアルミナとシリカとの混合物の融点や粘性を調整したり、繊維に特殊な性能を付与する目的から、アルミナとシリカとの混合物に $CaO$ 、 $MgO$ 、 $Na_2O$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $PbO$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ 、 $MoO_3$ 、 $NiO$ 、 $K_2O$ 、 $MnO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $CuO$ 、 $Co_3O_4$ などの金属酸化物が添加されることがある。本願発明者等が行なった実験的研究の結果によれば、これらの成分は10wt%以下に抑えられることが好ましいことが認められた。従って本発明の複合材料に於ける強化繊維としてのアルミナ-シリカ繊維の組成は35～65wt%  $Al_2O_3$ 、65～35wt%  $SiO_2$ 、0～10wt%他の成分に設定される。

ブローイング法やスピニング法にて製造されたアルミナ-シリカ繊維は非晶質の繊維であり、繊維の硬さはHV700程度である。かかる非晶質状態のアルミナ-シリカ繊維を950℃以上の温度に加熱するとムライト結晶が析出し、繊維の硬さが上昇する。本願発明者等行った実験的研究の結果によればムライト結晶量が15wt%程度に於て繊維の硬さが急激に増大し、ムライト結晶量が19wt%に於ては繊維の硬さがHV1000程度となり、ムライト結晶量がこれ以上に増大されても繊維の硬さはそれ程増大しないことが認められた。かかるムライト結晶を含むアルミナ-シリカ繊維にて強化された金属の耐摩耗性や強度はアルミナ-シリカ繊維自身の硬さとよく対応しており、ムライト結晶量が15wt%以上、特に19wt%以上の場合に耐摩耗性や強度に優れた複合材料を得ることができる。従って本発明の複合材料に於てはアルミナ-シリカ繊維のムライト結晶量は15wt%以上、好ましくは19wt%以上とされる。

またブローイング法等によるアルミナ-シリカ

繊維の製造に於ては、繊維と同時に非繊維化粒子が不可避的に多量に生成し、従ってアルミナ-シリカ繊維の集合体中には比較的多量の非繊維化粒子が含まれている。アルミナ-シリカ繊維の特性を向上させるべく繊維を熱処理してムライト結晶の析出を行うと、非繊維化粒子もムライト結晶化して硬化する。本願発明者等が行った実験的研究の結果によれば、特に粒径が150 $\mu$ を超える巨大な粒子は複合材料の機械的性質及び加工性を悪化させ、複合材料の強度を低下せしめる原因となり、更には粒子の脱落に起因して相手材に対し異常摩耗の如き不具合を生じさせる原因ともなる。従って本発明の複合材料に於ては、アルミナ-シリカ繊維の集合体中に含まれる粒径150 $\mu$ 以上の非繊維化粒子の含有量は5wt%以下、特に2wt%以下、更には1wt%以下に抑えられる。

更に本願発明者等が行った実験的研究の結果によれば、上述の如き優れた性質を有するムライト結晶を含むアルミナ-シリカ繊維を強化繊維とし、アルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、鉛、ス

ズ及びこれらを主成分とする合金をマトリックス金属とする複合材料に於ては、アルミナ-シリカ繊維の体積率が0.5%程度であっても複合材料の耐摩耗性が著しく向上し、これ以上アルミナ-シリカ繊維の体積率が高くされても相手材の摩耗率はそれ程増大しない。従って本発明の複合材料に於ては、アルミナ-シリカ繊維の体積率は0.5%以上、特に1%以上、更には2%以上とされる。

尚強度、耐摩耗性の如き機械的性質に優れ、しかも相手材に対する摩擦摩耗特性に優れた複合材料を得るためには、ムライト結晶を含むアルミナ-シリカ繊維は、本願発明者等が行った実験的研究の結果によれば、短繊維の場合には1.5~5.0 $\mu$ の平均繊維径及び20 $\mu$ ~300 $\mu$ の平均繊維長を有し、長繊維の場合には3~30 $\mu$ の繊維径を有することが好ましいことが認められた。

以下に添付の図を参照しつつ、本発明を実施例について詳細に説明する。

#### 実施例 1

イソライト・パブコック耐火株式会社製アルミナ-シリカ繊維（商品名「カオウル」、51wt%  $Al_2O_3$ 、49wt%  $SiO_2$ ）に対し脱粒処理を行い、繊維集合体中に含まれる粒径150 $\mu$ 以上の粒子含有量を0.3wt%とした後、それらの繊維集合体を種々の温度にて熱処理することにより、下記の表1に示されている如き種々のムライト結晶を有する繊維を形成した。

表 1

項 元	複 合 材 料					
	$Al_2O_3$	$Al_1$	$Al_2$	$Al_3$	$Al_4$	$Al_5$
ムライト結晶量 (wt%)	0	11	15	19	35	65
繊維体積率 (%)	6.8	6.9	6.9	7.0	6.9	7.1
化学組成 (wt%)	$Al_2O_3:51$ $SiO_2:49$					
150 $\mu$ 以上の 粒子量 (wt%)	0.3					
平均繊維径 ( $\mu$ )	2.9					
平均繊維長 (mm)	1.7					
マトリックス金属	Al合金 (JIS規格AC8A、T1熱処理)					

次いで上述の各アルミナ-シリカ繊維をそれぞれコロイダルシリカ中に分散させ、そのコロイダルシリカを撹拌し、かくしてアルミナ-シリカ繊維が均一に分散されたコロイダルシリカより真空成形法により第1図に示されている如く $80 \times 80 \times 20$ mmの繊維形成体1を形成し、更にそれを $600^\circ\text{C}$ にて焼成することにより個々のアルミナ-シリカ繊維2をシリカにて結合させた。この場合、第1図に示されている如く、個々のアルミナ-シリカ繊維2はx-y平面内に於てはランダムに配向され、z方向に傾倒せられた状態に配向された。

次いで第2図に示されている如く、繊維形成体1を特型3のモールドキャビティ4内に配置し、該モールドキャビティ内に $730^\circ\text{C}$ のアルミニウム合金(JIS規格AC8A)の溶湯5を注湯し、該溶湯を特型3に嵌合するプランジャ6により $1500\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力に加圧し、その加圧状態を溶湯5が完全に凝固するまで保持し、かくして第3図に示されている如く外径 $110$ mm、高さ $50$ mm

次に上述のブロック試験片を順次摩耗試験機にセットし、相手部材である軸受鋼(JIS規格SUJ2)の焼入れ焼戻し材(硬さHV630)製の円筒試験片の外周面と接触させ、それらの試験片の接触部に常温( $20^\circ\text{C}$ )の潤滑油(キャスモータオイル5W-30)を供給しつつ、接触面圧 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 、周速度 $0.3\text{ m/sec}$ にて1時間円筒試験片を回転させる摩耗試験を行なった。また球状黒鉛鑄鉄(FCD70)製の円筒試験片を相手部材とする摩耗試験を上述の摩耗試験と同一の条件にて行った。尚これらの摩耗試験に於けるブロック試験片の被試験面は第1図に示されたx-y平面に垂直な平面であった。これらの摩耗試験の結果を第5図及び第6図に示す。尚第5図及び第6図はそれぞれ軸受鋼製の円筒試験片及び球状黒鉛鑄鉄製の円筒試験片を相手部材とする摩耗試験の結果を示しており、これら第5図及び第6図に於て、上半分はブロック試験片の摩耗量(摩耗痕深さ $\mu$ )を表わしており、下半分は相手部材である円筒試験片の摩耗量(摩耗減量 $\text{mm}^3$ )

の円柱状の凝固体7を製造し、更に該凝固体に対し熱処理T<sub>1</sub>を施し、各凝固体よりアルミナ-シリカ繊維を強化繊維としアルミニウム合金をマトリックスとする複合材料1'を切出し、それらの複合材料より硬さ試験片、摩耗試験用のブロック試験片、曲げ試験片を機械加工によって作成した。

かくして形成された硬さ試験片の被試験面を研磨した後、アルミナ-シリカ繊維のビッカース硬さを測定した。但し繊維自体の大きさは平均繊維径が $2.9\mu$ と非常に小さいため、硬さの測定が可能な比較的粒径の大きい非繊維化粒子の硬さを測定し、その値を以てアルミナ-シリカ繊維の硬さとした。その測定結果をアルミナ-シリカ繊維中のムライト結晶量を横軸としアルミナ-シリカ繊維の硬さを縦軸とする第4図に示す。この第4図より、アルミナ-シリカ繊維の硬さは約10wt%以下の範囲に於ては低いが、ムライト結晶含有量が約15wt%以上になると著しく増大し、ムライト結晶量が約20wt%以上に於てはほぼ一定の値となることが解る。

を表わしている。

第5図より、軸受鋼を相手部材とする場合には、ブロック試験片の摩耗量は、アルミナ-シリカ繊維中のムライト結晶量が0~11wt%までの範囲に於ては実質的に変化せず、ムライト結晶量が11~19wt%の範囲に於てはムライト結晶量の増大につれて著しく減少し、ムライト結晶量が19wt%以上に於ては実質的に一定の値になるのに対し、円筒試験片の摩耗量はアルミナ-シリカ繊維中のムライト結晶量の前に拘らず実質的に一定の値であることが解る。また第6図より、球状黒鉛鑄鉄を相手部材とする場合には、ブロック試験片の摩耗量は軸受鋼を相手部材とする場合と全く同様の傾向を示すのに対し、円筒試験片の摩耗量はムライト結晶量が15wt%以上の範囲に於て僅かに大きい値になることが解る。

これら第5図及び第6図のムライト結晶量とブロック試験片の摩耗量との関係は第4図に示されたアルミナ-シリカ繊維の硬さとムライト結晶量との関係に一致しており、これら第5図及び第6

図より、アルミナ-シリカ繊維を強化繊維としアルミニウム合金をマトリックスとする複合材料の摩耗耐及びこれと摩擦摺動する相手部材の摩耗耐の両方を低減するためには、アルミナ-シリカ繊維中のムライト結晶量は15wt%以上、特に19wt%以上であることが好ましいことが解る。

次に上述の曲げ試験片(50×10×2mm)を用い、室温及び250℃に於て支点間距離39mmにて3点曲げ試験を行った。尚試験片の50×10mmの平面が第1図のx-y平面に平行であり、試験片の破断時に於ける表面応力M/Z(M=破断時に於ける曲げモーメント、Z=曲げ試験片の断面係数)曲げ強さとして測定した。この曲げ試験の結果を第7図及び第8図に示す。尚第7図及び第8図はそれぞれ室温及び250℃に於ける曲げ強さを示している。

この第7図及び第8図より複合材料の曲げ強さはアルミナ-シリカ繊維中のムライト結晶量が0~11wt%の範囲に於ては比較的小さく且実質的に一定の値であるが、ムライト結晶量が11~1

9wt%の範囲に於ては、特にムライト結晶量が15wt%前後の領域に於て著しく増大し、ムライト結晶量が19wt%以上に於ては実質的に一定の値であることが解る。また第7図及び第8図に於て破断はマトリックス金属としてのアルミニウム合金(JIS規格AC8A)に対しT<sub>1</sub>熱処理を施した曲げ試験片について測定された値であり、このアルミニウム合金の曲げ強さとの対比より解る如く、ムライト結晶量が15wt%以上の場合には常温及び高温の何れに於てもアルミニウム合金よりも高強度であることが解る。尚常温に於てはムライト結晶量が約15wt%以下の場合に、250℃の場合にはムライト結晶量が約14wt%以下の場合に複合材料の曲げ強さがアルミニウム合金の曲げ強さよりも低い値になる理由は、ムライト結晶量が比較的小さい場合にはアルミナ-シリカ繊維とアルミニウム合金との間に於て化学反応が生じ、これにより繊維が反応することによるものと推測される。これら第7図及び第8図より、アルミナ-シリカ繊維を強化繊維としアルミニウム合

金をマトリックス金属とする複合材料に於て十分な強度を確保するためには、アルミナ-シリカ繊維中のムライト結晶量は15wt%以上、特に19wt%以上であることが好ましいことが解る。

#### 実施例2

下記の表2に示された三種類のアルミナ-シリカ繊維に対し脱酸処理を行い、繊維集合体中に含まれる粒径150μ以上の粒子量を0.15wt%以下とし、これらのアルミナ-シリカ繊維に対し様々な温度にて熱処理を行うことにより、ムライト結晶量を表2に示されている如く28、31、84wt%に調整した。次いで上述の実施例1の場合と同様の要領にて真空成形法によりアルミナ-シリカ繊維の体積率が約9%の繊維織成形体(80×80×20mm)を形成した。

表 2

組 成 成 分	複 合 材 料					
	B <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>
ムライト結晶量 (wt%)	0	28	0	31	0	84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.6					
SiO <sub>2</sub>	64.2					
その他の成分	FeO: 0.1 MgO: 1.5 K <sub>2</sub> O: 1.5 CaO: 1.1 炭素: 不純物					
繊維体積率 (%)	9.0					
平均繊維径 (μ)	4.7					
平均繊維長 (mm)	3.0					
150μ以上の 粒子量 (wt%)	0.15以下					
マトリックス金属	Al合金 (JIS規格AC8A, T <sub>1</sub> 熱処理)					

次いで上述の各繊維成形体を用いて、上述の実施例1と同様の要領にて高圧鋳造法（溶湯温度730℃、溶湯に対する加圧力1500kg/cm<sup>2</sup>）にて、アルミニウム合金（JIS規格AC8A）をマトリックス金属とする複合材料を製造し、それらの複合材料に対しT<sub>1</sub>熱処理を施した。これらの複合材料より摩耗試験用のブロック試験片を切り出し、軸受鋼（JIS規格SUJ2）の焼入れ焼戻し材（硬さHv710）製の円筒試験片を相手部材として、実施例1の場合と同一の条件にて摩耗試験を行った。この摩耗試験の結果（ブロック試験片の摩耗経路長さ）を第9図に示す。

第9図より、アルミナ-シリカ繊維の組成に拘らず、ムライト結晶を含むアルミナ-シリカ繊維にて強化された複合材料の摩耗量は、ムライト結晶を含まないアルミナ-シリカ繊維にて強化された複合材料の摩耗量よりも遙かに小さいことが解る。また第9図より、アルミナ-シリカ繊維の組成に拘らず、アルミナ-シリカ繊維にムライト結晶を析出させることにより、複合材料の耐摩耗性

を著しく向上させることができることが解る。

### 実施例3

上述の実施例1に於て使用されたアルミナ-シリカ繊維と同一のアルミナ-シリカ繊維に対し脱粒処理を行うことにより、繊維集合体中に含まれる粒径150μ以上の粒子量を0.3wt%とした後、粒径150μ以上の粒子量がそれぞれ10、7.0、5.0、1.0wt%となるよう再び繊維集合体に粒径150μ以上の粒子を加え、これにより表3に示されている如き5種類のアルミナ-シリカ繊維の集合体を形成した。次いでこれらの繊維集合体に対し熱処理を行ってムライト結晶量を36wt%とした後、上述の実施例1の場合と同一の要領にて真空成形法により80X80X20mmの繊維形成体を形成した。

表 3

結 晶	複 合 材 料					
	Al <sub>1</sub>	Al <sub>2</sub>	Al <sub>3</sub>	Al <sub>4</sub>	Al <sub>5</sub>	Al <sub>6</sub>
150μ以上の 粒子量 (wt%)	10	7.0	5.0	1.0	0.3	
化学組成 (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :51      SiO <sub>2</sub> :49					
ムライト結晶量 (wt%)	36					
平均繊維径 (μ)	2.9					
平均繊維長 (mm)	1.5					
繊維体積率 (%)	8.5					
マトリックス金属	Al合金 (JIS規格AC8A、T <sub>1</sub> 熱処理)					

次いで上述の実施例1の場合と同様の要領にて高圧鋳造法（溶湯温度730℃、溶湯に対する加圧力1500kg/cm<sup>2</sup>）にてアルミニウム合金（JIS規格AC8A）をマトリックス金属とする複合材料を製造し、各複合材料に対しT<sub>1</sub>熱処理を施した。次いでかくして処理された複合材料について超硬バイトを用いて切削速度150mm/min、送り量0.03mm/回転、クーラント水にて一定量の切削を行い、その場合の超硬バイトの摩耗量を測定した。この切削試験の結果を第10図に示す。

第10図より、アルミナ-シリカ繊維の集合体中に含まれる粒径150μ以上の粒子量が5.0wt%以下の場合にバイトの逃げ面の摩耗量が比較的小さく、また粒径150μ以上の粒子量が少なくなればなるほどバイト逃げ面の摩耗量が小さくなることが解る。

次に上述の如く形成された複合材料より機械加工により曲げ試験片を形成し、上述の実施例1の場合と同一の要領にて曲げ試験を行った。この曲

け試験の結果を第11図に示す。

第11図より、アルミナ-シリカ繊維の集合体中に含まれる粒径150 $\mu$ 以上の粒子量が5wt%以上になると複合材料の曲げ強さが急激に低下し、粒径150 $\mu$ 以上の粒子量が5wt%以下、特に3wt%以下の場合に複合材料の曲げ強さが比較的高い値に維持されることが解る。

これらの切削試験及び曲げ試験の結果より、アルミナ-シリカ繊維の集合体中に含まれる粒径150 $\mu$ 以上の粒子量は、複合材料の液削性や強度確保するためには5wt%以下、特に3wt%以下、更には1wt%以下であることが好ましいことが解る。

#### 実施例4

下記の表4に示されている如く、47wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、52wt% SiO<sub>2</sub>、残部Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の如き酸化物よりなるアルミナ-シリカ繊維に対し脱粒処理を行って、繊維集合体中に含まれる粒径150 $\mu$ 以上の粒子量を0.1wt%とし、熱処理によりムライト結晶相を36wt%とした。かくして

注	元	複合材料				
		E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	
	繊維体積率(%)	7.5	13	25	34	
	化学組成(wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :47, SiO <sub>2</sub> :52				
	ムライト結晶量(wt%)	36				
	150 $\mu$ 以上の粒子量(wt%)	0.1				
	平均繊維径( $\mu$ )	2.7				
	平均繊維長(mm)	3				
マトリックス金属		Al合金*(T <sub>0</sub> 熱処理)				

\* Al-4.5wt%Cu-0.4wt%Mg

処理されたアルミナ-シリカ繊維を用いて、E<sub>1</sub>については真空成形法により、E<sub>2</sub>及びE<sub>3</sub>については真空成形直接に金型を用いて圧縮成形することにより、E<sub>4</sub>については、コロイダルシリカをバインダーとして金型を用いて圧縮成形することにより、それぞれ下記の表4に示されている如き繊維体積率の80X80X20mmの繊維成形体を形成した。

次いでかくして形成された繊維成形体を用いて、上述の実施例1の場合と同一の高圧鑄造法(溶湯温度740℃、溶湯に対する加圧力1500kg/cm<sup>2</sup>)にてアルミニウム合金(Al-4.5wt%Cu-0.4wt%Mg)をマトリックス金属とする複合材料を製造した。但しアルミナ-シリカ繊維の体積率が25%及び34%である複合材料については繊維成形体中にアルミニウム合金の溶湯が良好に浸透するよう繊維成形体は600℃に予熱された後高圧鑄造が実施された。

かくして形成された複合材料に対しT<sub>0</sub>熱処理を施した後、各複合材料より全長52mm、平行部長さ25mm、平行部直径5mm、両端のチャック部長さ10mm、チャック部直径8mmの引張り試験片を機械加工によって形成した。この場合各引張り試験片の軸線が第1図のx-y平面に平行になるよう形成された。かくして形成された引張り試験片を用いて、歪み速度1mm/minにて引張り試験を行った。尚比較の目的で、アルミナ-シリカ繊維にて強化されていないアルミニウム合金(Al



-4.5 wt% Cu - 0.4 wt% Mg) のみよりなり、熱処理が行われた試験片 (E.) についても引張り試験を行った。この引張り試験の結果を第12図に示す。

第12図より、ムライト結晶を含むアルミナ-シリカ繊維にてアルミニウム合金を強化することにより、マトリックス金属としてのアルミニウム合金の引張り強さが増大し、特にアルミナ-シリカ繊維の体積率が増大するにつれて複合材料の引張り強さが線形的に増大し、アルミナ-シリカ繊維の体積率が比較的高い場合には、鋼並みの引張り強さが得られることが解る。

#### 実施例5

ブローイング法によって製造された49 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、51 wt% SiO<sub>2</sub>なる組成を有するアルミナ-シリカ繊維を熱処理してそのムライト結晶量を44 wt%とした。これらのアルミナ-シリカ繊維より長さ60mm以上の繊維を選び出し、非繊維化粒子を完全に除去した後60mmの長さで切断し、それらの繊維を蒸留水が付着した状態にて

かくして製造された複合材料に対し、熱処理を施した後、上述の実施例4の場合と同一の寸法及び形状の繊維配向0°方向の引張り試験片を機械加工によって形成し、それぞれの試験片について繊維配向0°方向の引張り試験を行った。この引張り試験の結果、繊維の体積率が46%、58%の複合材料の繊維配向0°方向の引張り強さはそれぞれ58 kg/mm<sup>2</sup>、66 kg/mm<sup>2</sup>であることが認められた。これらの値は上述の実施例4に於て示されたT<sub>1</sub>熱処理が施されたアルミニウム合金 (Al - 4.5 wt% Cu - 0.4 wt% Mg) の引張り強さ33 kg/mm<sup>2</sup>に比して約2倍の値であった。

この実施例より、ムライト結晶を含むアルミナ-シリカ繊維が長繊維であり、一方向に配向された場合にも、また強化繊維が短繊維である場合にも、ムライト結晶を含むアルミナ-シリカ繊維にて強化された複合材料によれば高強度が得られることが解る。

一方向に配向して金型により圧縮成形した。尚アルミナ-シリカ繊維の平均繊維径は9.3μであった。かくして圧縮成形されたアルミナ-シリカ繊維の繊維束を金型ごと-30℃の冷凍庫に入れ、繊維束に含浸された蒸留水を凍結させた後、その繊維束を金型より取出して第13図に示されている如く60×20×10mmの寸法を有し各アルミナ-シリカ繊維8が長手方向に沿って一方向に配向された体積率が46%と58%の二種類の繊維成形体9を得た。

これらの繊維成形体を内寸法60×20×10mmであり板厚1mmのステンレス鋼製のケース内に納め、ケースごと繊維成形体を700℃に加熱して水分を蒸発によって完全に除去し、しかる後第2図に示されている如き高圧造造装置の筒型内に配置し、上述の実施例1の場合と同一の装置の高圧造造法 (溶湯温度740℃、溶湯に対する加圧力1500 kg/cm<sup>2</sup>) にて一方向に配向されたアルミナ-シリカ繊維を強化繊維としアルミニウム合金をマトリックス金属とする複合材料を製造した。

#### 実施例6

55 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、45 wt% SiO<sub>2</sub>なる組成を有するアルミナ-シリカ繊維に対し酸処理を行うことにより、粒径150μ以上の粒子量を0.2%とした後、熱処理によりムライト結晶量を62 wt%とした。次いで繊維の体積率が下記の表5に示されている如き種々の値となるよう、上述の如く処理されたアルミナ-シリカ繊維と銅合金 (Cu - 10 wt% Sn) 粉末とを秤量し、これに少量のエタノールを添加してスターラーにて約30分間混合した。かくして得られた混合物を80℃にて5時間乾燥した後、横断面の寸法が15.02×6.52mmのキャビティを有する金型内に所定量の混合物を充填し、その混合物をパンチにて4000 kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて圧縮することにより板状に成形した。次いで分解アンモニアガス (沸点-33℃) 雰囲気と設定されたバッチ型焼結炉にて各板状体を770℃にて30分間加熱することにより焼結し、焼結炉内の冷却ゾーンにて徐冷することにより複合材料を製造した。

特 元	複 合 材 料							
	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>	F <sub>7</sub>	F <sub>8</sub>
繊維体積率 (%)	0	0.5	1.0	2.0	5.0			
化学組成 (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :55 SiO <sub>2</sub> :45							
ムライト結晶量 (wt%)	62							
150μ以上の 粒子量 (wt%)	0.1							
平均繊維径 (μ)	2.5							
平均繊維長 (μ)	20							
マトリックス金属	銅合金 (Cu-10wt%Sn)							

表 5

55wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、45wt%SiO<sub>2</sub>なる組成を有し平均繊維径及び平均繊維長がそれぞれ2.5μ、2.0mmであり、ムライト結晶量が62wt%であり、繊維集合体中に含まれる粒径150μ以上の粒子量が0.1wt%であるアルミナ-シリカ繊維にて真空成形法により繊維の体積率が7.8%の繊維成形体(80×80×20mm)を形成した。この繊維成形体を用いて上述の実施例1の場合と同様の要領の高圧結造法(溶湯温度690℃で溶湯に対する加圧力1500kg/cm<sup>2</sup>)にてアルミナ-シリカ繊維を強化繊維としマグネシウム合金(ASTM規格AZ91)をマトリックス金属とする複合材料を製造した。

上述の如く形成された複合材料より摩耗試験用のブロック試験片を形成し、上述の実施例1の場合と同一の条件にて軸受鋼(JIS規格SUJ2、硬さHv710)製の円筒試験片を相手部材として摩耗試験を行った。この摩耗試験の結果上述の複合材料(ブロック試験片)の摩耗量は25μであり、この複合材料は優れた耐摩耗性を有するこ

かくして得られた複合材料より摩耗摩耗試験用のブロック試験片を形成し、上述の実施例1の場合と同一の条件にて軸受鋼(JIS規格SUJ2、硬さHv710)製の円筒試験片を相手部材とする摩耗試験を行った。この摩耗試験の結果を第14図に示す。第14図に於て上半分はブロック試験片の摩耗量(摩耗深さμ)を表しており、下半分は相手部材である円筒試験片の摩耗量(摩耗減損mm)を表している。

第14図より、ムライト結晶を含むアルミナ-シリカ繊維にて強化された複合材料の摩耗量はアルミナ-シリカ繊維の体積率が0.5%程度であっても著しく減少し、複合材料の耐摩耗性を確保するためにはアルミナ-シリカ繊維の体積率が0.5%以上、特に1.0%以上、更には2.0%以上であることが好ましいことが解る。また相手部材の摩耗量はアルミナ-シリカ繊維の体積率が0.5%以上に増大されても実質的に増大することは無いことが解る。

#### 実施例7

とが認められた。比較の目的で上述の複合材料のマトリックス金属であるマグネシウム合金(ASTM規格AZ91)のみよりなるブロック試験片についても同様の摩耗試験を行ったところ、試験開始後数分経過した時点で於てブロック試験片が著しく摩耗し、それ以上の試験の続行が不可能であった。またムライト結晶が析出していない非晶質である点を除き上述の実施例と同一の諸元のアルミナ-シリカ繊維にて強化されたマグネシウム合金(ASTM規格AZ91)の複合材料を高圧結造法にて製造したところ、アルミナ-シリカ繊維とマグネシウム合金の溶湯との反応に起因する繊維の劣化が著しく、またこの複合材料の耐摩耗性は上述の実施例に比して遙かに低いものであることが認められた。

これらの実施例及び比較例より、ムライト結晶が析出したアルミナ-シリカ繊維は化学的に安定であり、マグネシウム及びその合金の如く酸化物形成傾向の強い金属をマトリックス金属とする場合にも劣化することがなく、強化繊維としての機

能を十分に果たすことが解る。

#### 実施例 8

上述の実施例 7 の場合と同一の装置及び同一の条件にて繊維の体積率 7.8% の繊維成形体 ( $80 \times 80 \times 20$  mm) を形成し、これらの繊維成形体を用いて上述の実施例 1 の場合と同様の装置の高圧鋳造法 (溶湯に対する加圧力  $500 \text{ kg/cm}^2$ ) にて亜鉛合金 (JIS 規格 ZDC1)、純鉛 (純度 99.8%)、スズ合金 (JIS 規格 WJ2) をマトリックス金属とする複合材料を製造した。尚亜鉛合金、純鉛、スズ合金の各溶湯の温度はそれぞれ  $500^\circ\text{C}$ 、 $410^\circ\text{C}$ 、 $330^\circ\text{C}$  であった。かくして製造された複合材料より摩耗試験用のブロック試験片を切出し、それらのブロック試験片について上述の実施例 1 の場合と同一の条件 (但し接触面圧  $5 \text{ kg/mm}^2$ ) にて軸受鋼 (JIS 規格 SUJ2、硬さ Hv 710) 製の円筒試験片を相手部材とする摩耗試験を 30 分間行つたところ、各複合材料の摩耗量はそれぞれマトリックス金属としての亜鉛合金、純鉛、スズ合金のみよりなる

成された凝固体を示す斜視図、第 4 図はアルミナ-シリカ繊維中のムライト結晶量とアルミナ-シリカ繊維の硬さとの関係を示すグラフ、第 5 図及び第 6 図はそれぞれ軸受鋼及び球状黒鉛鋳鉄を相手部材とする摩耗試験の結果をムライト結晶量を横軸に取って示すグラフ、第 7 図及び第 8 図はそれぞれ常温及び  $250^\circ\text{C}$  に於ける複合材料の曲げ強さとムライト結晶量との関係を示すグラフ、第 9 図は種々の組成及びムライト結晶量のアルミナ-シリカ繊維を強化繊維としアルミニウム合金をマトリックス金属とする複合材料について軸受鋼を相手部材として行われた摩耗試験の結果を示すグラフ、第 10 図は粒径  $150 \mu$  以上の粒子量が異なる種々の複合材料を超硬バイトにて切削した場合に於けるバイト逃げ面の摩耗量を示すグラフ、第 11 図は粒径  $150 \mu$  以上の粒子量が異なる種々の複合材料についての曲げ強さを示すグラフ、第 12 図はアルミナ-シリカ繊維の体積率と複合材料の引張り強さとの関係を示すグラフ、第 13 図はアルミナ-シリカ繊維が一方向に配向された

ブロック試験片の摩耗量に比してそれぞれ 3%、0.1%、2% であり、従つて亜鉛合金、純鉛、スズ合金をマトリックス金属とする場合にもムライト結晶を含むアルミナ-シリカ繊維を強化繊維とすれば複合材料の耐摩耗性が著しく改善されることが認められた。

以上に於ては本発明を比較例との対比に於て幾つかの実施例について詳細に説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲内にて種々の実施例が可能であることは当業者にとって明らかであろう。例えばムライト結晶を含むアルミナ-シリカ繊維が長繊維である場合には、複合材料に要求される性質に応じて、アルミナ-シリカ繊維は前述の実施例 5 に於ける如き一方向配向以外の任意の配向にて使用されてもよい。

#### 4. 図面の簡単な説明

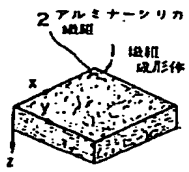
第 1 図は繊維成形体の繊維配向状態を示す解図、第 2 図は高圧鋳造法による複合材料の製造工程を示す解図、第 3 図は第 2 図の高圧鋳造法により形

成された凝固体を示す斜視図、第 14 図は種々の体積率のアルミナ-シリカ繊維にて強化された銅合金よりなる複合材料について軸受鋼を相手部材として行われた摩耗試験の結果を示すグラフである。

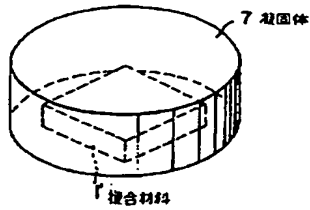
1 … 繊維成形体、1' … 複合材料、2 … アルミナ-シリカ繊維、3 … 鋳型、4 … モールドキャビティ、5 … 溶湯、6 … プランジャ、7 … 凝固体、8 … アルミナ-シリカ繊維、9 … 繊維成形体

特 許 出 願 人      イソライト・バブコック  
耐火株式会社  
代      理      人      弁 理 士   明   石   昌   毅

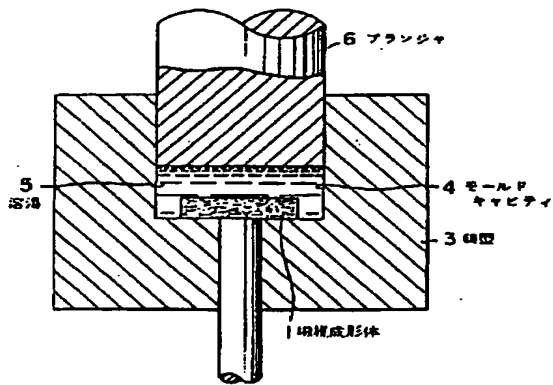
第 1 図



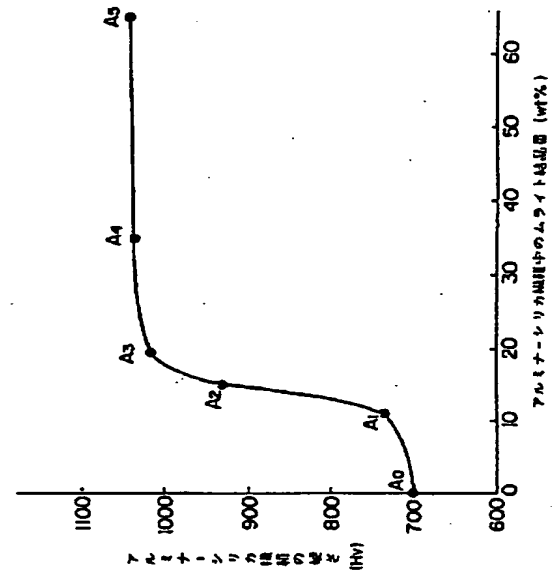
第 3 図



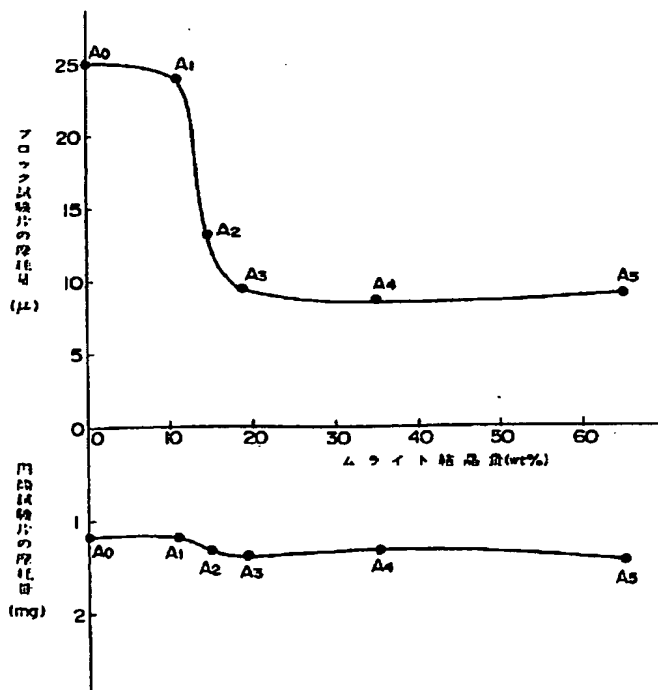
第 2 図



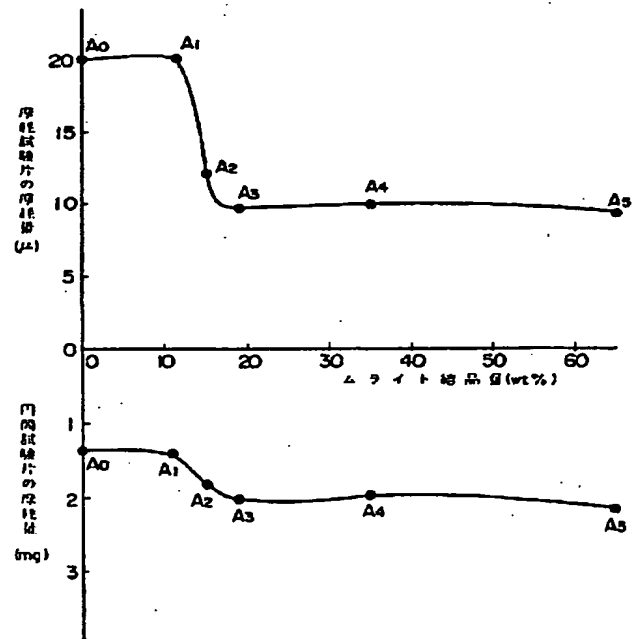
第 4 図



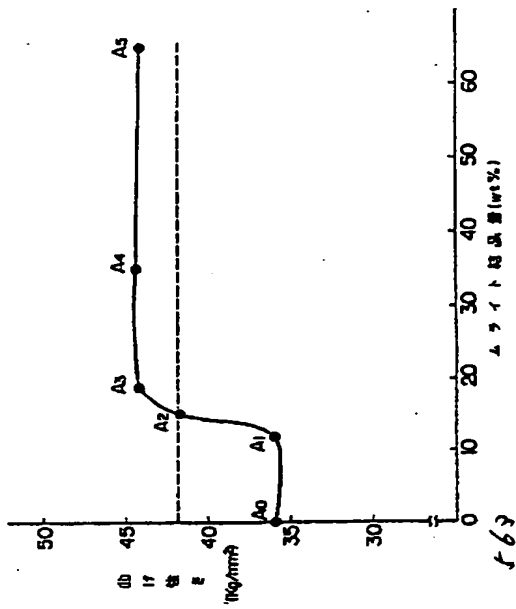
第 5 図



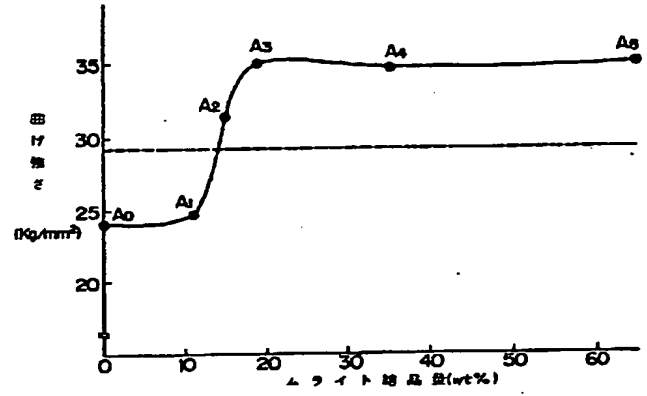
第 6 図



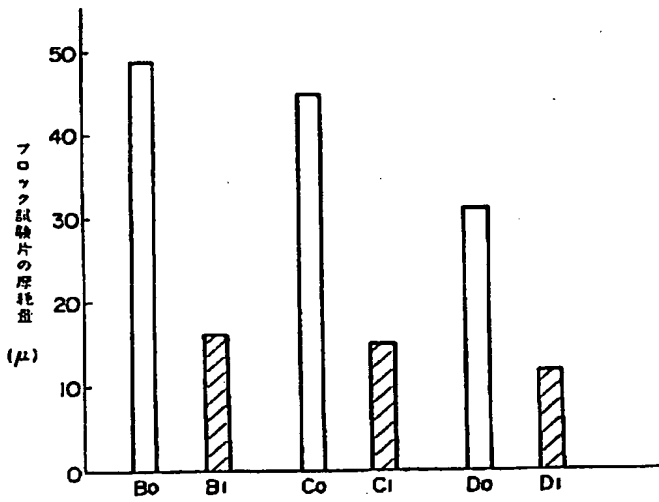
第 7 図



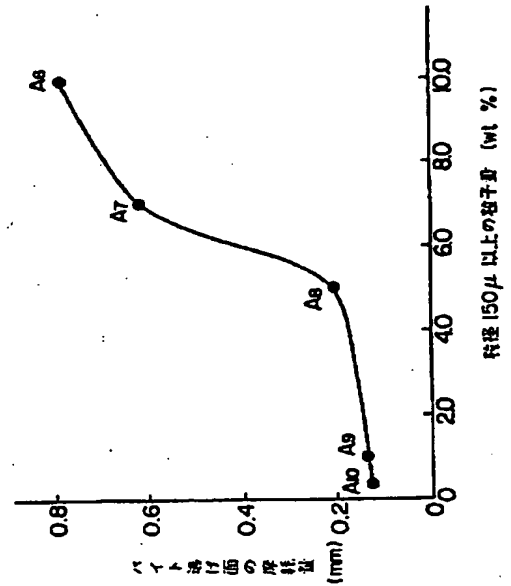
第 8 図



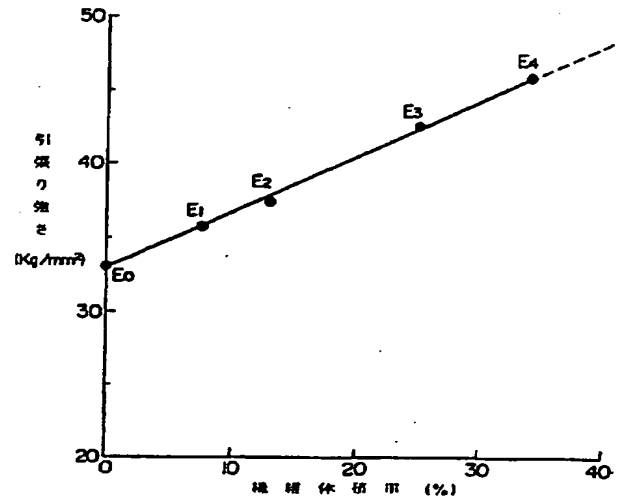
第 9 図



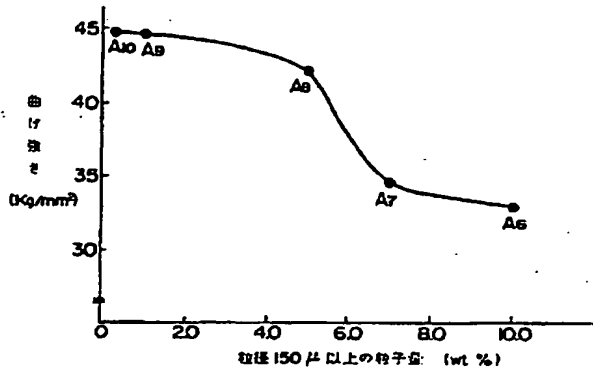
第 10 図



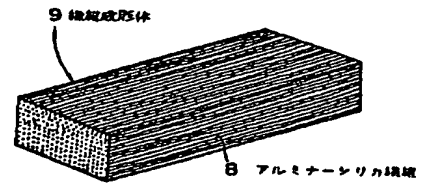
第 12 図



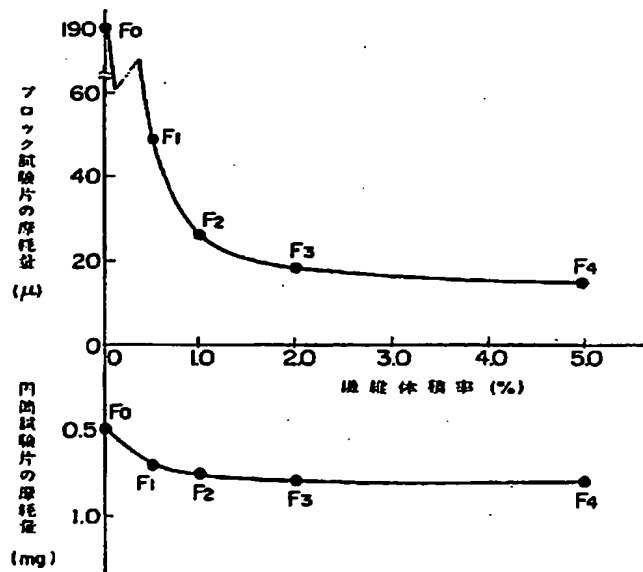
第 11 図



第 13 図



第 14 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**